

(2,000円)

特許願

昭和46年8月6日

特許長官 井土武久 殿

1. 発明の名称

 α -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法

2. 発明者

イハラ ユウジ
住所 千葉県市原市有教會東三丁目3番地

氏名 水野健一 (他3名)

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
名称 (588) 三井石油化工业株式会社
代表者

4. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関三丁目3番1号
三井石油化工业株式会社内
氏名 (7049) 井上山口
電話 東京 580-3019

明細書

1. 発明の名称

 α -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造

2. 特許請求の範囲

1. α -アルキルスチレン類を、固体酸または陽イオン交換樹脂触媒存在下、反応せしめて α -アルキルスチレン類の不飽和二量体を製造する方法。

2. において、反応系に水、二価アルコールまたは多価アルコールよりなる群から選ばれた化合物を存在させることを特徴とする α -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

3. 本発明は α -アルキルスチレン類の二量化もしくは共二量化せしめて α -アルキルスチレン類の不飽和二量体を製造する方法に関する。

α -アルキルスチレン類を二量化または共二量化せしめると1種の飽和二量体、例えば α -メチルスチレンの二量化の場合には1,1-トリメチ

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 48-44240

⑫公開日 昭48.(1973)6.26

⑬特願昭 46-58968

⑭出願日 昭46.(1971)8.6

審査請求 有 (全4頁)

府内整理番号

⑮日本分類

7057 44
6512 41
6939 41
6675 4116 D2
13(9)G/11.1
13(9)G4
13(9)F/11

ル-3-フェニルインダン及び2種の不飽和二量体、例えば α -メチルスチレンの二量化の場合には、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン及び2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンが生成することが知られている。

本発明は α -アルキルスチレン類を二量化または共二量化させ、不飽和二量体を選択的に収率よく製造する方法を提供するにある。

従来、 α -アルキルスチレン類を二量化せず不飽和二量体を選択的に製造する方法として特公昭41-6335号に芳香族もしくは脂肪族化合物のスルホン酸または固体酸を触媒とし、40~120℃の温度で二量化させる方法が提案されている。

しかしながら、この方法においては α -アルキルスチレン類に対する触媒の量が多く、また α -アルキルスチレン類の転換率が低い等の欠点を有する。

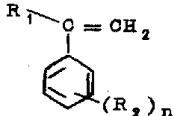
本発明は上記欠点を解決し、工業的に優れた方法を開発したものである。

本発明は α -アルキルスチレン類を固体酸または陽イオン交換樹脂触媒存在下反応せしめて α -アルキルスチレン類の不飽和二量体を製造する方法において、反応系に水、二価アルコールまたは多価アルコールよりなる群から選ばれた化合物を存在させることを特徴とする α -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法である。

- (5) 多価アルコールよりなる群から選ばれた化合物を存在させることを特徴とする α -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法である。

本発明において用いる α -アルキルスチレン類は、式

(10)



- (15) 式中 R_1 はメチル基、エチル基、プロピル基の如き低級アルキル基を、 R_2 は水素または炭素数1ないし4有する低級アルキル基を示し、ヨは/ないし ω である。

- (20) で表わされるものであればいずれでもよいが、工業的には α -メチルスチレン、ヨーまたは P -メチル- α -メチルスチレン、ヨーまたは P -エチル- α -メチルスチレン、ヨーまたは P -イソブ

ロピル- α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、ヨーまたは P -メチル- α -エチルスチレン、ヨーまたは P -イソブチル- α -エチルスチレンが有利に使用することができる。特に α -メチルスチレン α 、 α -エチルスチレン、ヨーまたは P -メチル- α -メチルスチレン、ヨーまたは P -イソブチル- α -メチルスチレンが使用に適している。本発明方法においては1種類の α -アルキルスチレン類を二量化してもよいし、また2種以上の中 α -アルキルスチレン類を用い共二量化することもできる。

陽イオン交換樹脂または固形酸である。本発明方法において使用される触媒は陽イオン交換樹脂はスルホン基を有する強酸性陽イオン交換樹脂であり、固体酸としては酸性白土、活性白土、シリカ・アルミナ、モンモリオナイト型の粘土、シリカゲルなど工業的に有利に使用できる。触媒の使用量は特に限定されるものではないが、通常 α -アルキルスチレン類に対して1~100重量%、好ましくは2~30重量%使用される。

本発明方法において、反応系に存在させる化合

- (10) 物は水、二価アルコール、多価アルコール、またはこれらの混合物である。二価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキシレングリコールなどであり、多価アルコールとしてはグリセリン、ペンタエリトリット、などがあり、工業的には水、エチレングリコール、グリセリンが好適である。

- (15) これら化合物の使用量は化合物の種類によつて異なるものであり、正確に限定することができないが、使用する触媒を基準にして決定するのが有利である。通常使用する触媒に対し、10ないし500重量%、好ましくは30ないし300重量%である。

- (20) 本発明の反応温度は通常50ないし200°C、好ましくは80ないし150°Cであり、比較的高い温度で実施した方が反応速度の点から有利である。反応圧力は常圧もしくは加圧条件下実施される。

- (25) 本発明の実施は特に溶媒を使用する必要はない

が、炭化水素溶媒のごとき無極性溶媒を使用することができる。

本発明方法により α -アルキルスチレン類の不飽和二量体は高選択性、高収率で製造できる。特に120°C以上の高温においては α -アルキルスチレン類の反応速度が向上するが、固体酸単独では不饱和二量体の収率が低下し、飽和二量体の生成が多くなるため、従来この温度範囲での不饱和二量体の合成は実施できなかつた。本発明方法においては120°C以上の高温においても収率よく不饱和二量体が生成できる。

本発明により得られた二量化生成物より不饱和二量体の回収はまず二量化生成物を沪過し触媒を除去した後減圧蒸留をおこなうことによつて高純度の不饱和二量体を得ることができる。

以下実施例により本発明を更に説明する。

実施例1

攪拌機、凝縮器、を備えたガラスフラスコに酸性白土触媒（商品名：ニッカナイトS-20

- (5) 0) 3.5 g、エチレングリコール 3.5 g 及び α -メチルスチレン 6.1 g を供給し、135°C に加熱し、1 時間半反応させた。反応終了後沪過により触媒を除き、ついでガスクロマトグラフイーにより分析した。その結果未反応 α -メチルスチレンは 1.2 重量%、不飽和二量体 8.6 重量% (このうち 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンが 8.1 重量%、2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンが 0.5 重量% である。) 重沸点物 2 重量% であつた。

比較例 /

- (6) 実施例 1 の方法において、エチレングリコールを添加せずに全く同様に実施したところ、飽和二量体である 1,1-トリエチル-3-フェニルインダンが 9.8 重量%、高沸点物が 2 重量% からなる生成物を得た。本発明の目的である α -メチルスチレンの不飽和二量体は得られなかつた。

(7) 実施例 2 ~ 5

実施例 4

- 実施例 1 と同一の反応器を用いて、酸性白土 6 g エチレングリコール 6 g 及びメターリー及びバラーメチル- α -メチルスチレンの混合物 (メタ体 6.2 重量%、パラ体 3.7 重量% の他少量のオルト体からなる混合物) 100 g を供給し、140°C に加熱して 2 時間反応させた。反応生成物を実施例 1 と同様に処理し、生成物を分析した。その結果未反応メターリー及びバラーメチル- α -メチルスチレン混合物 1.6 重量%、飽和二量体 0%，不飽和二量体 8.2 重量%、高沸点物 2 重量% からなる生成物を得た。

(8) 出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山口 和

表 / 記載の触媒及び添加化合物を使用し、実施例 1 と同様に α -メチルスチレンを二量化させた。

その結果を表 1 に示した。

表 1

実施例	触媒 (g)	添加化合物 (g)	生成物 (重量%)				
			不飽和二量体		飽和二量体	高沸点物	
			α -アルキル	ペンテ			
2	酸性白土 3.5	水 7.0	20	70	5	3	2
3	酸性白土 3.5	クロセリン 4.2	15	75	7	0	3
4	活性白土 2.4	エチレングリコール 4.7	13	78	7	0	2
5	アンバーイストー/3 3.0	エチレングリコール 4.2	16	72	10	0	2

注 1) ペンテン-1 は 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを示す。

注 2) ペンテン-2 は 2,4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンを示す。

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
(2) ~~面~~ 委任状 1 通
(3) 願書副本 1 通
(4) () 通)

6. 签記以外の発明者

イハラ エンジニア
千葉県市原市有教台西二丁目5番地

ミキヒサヤ
三木久也

イハラ エンジニア
千葉県市原市有教台東三丁目5番地

オタタケイ
大田誠一

イハラ エンジニア
千葉県市原市有教台東三丁目5番地

ハシイヒコ
橋井寛

手 続 極 正 書

(自 発)

昭和48年2月 / 日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1 事件の表示

特願昭46-58968号

2 発明の名称

 α -アルキルスチレン類の不飽和二量体の製造方法

3 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社



4 代理人

東京都千代田区霞が関三丁目3番5号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山口 和

電話 東京580-3019

5 補正の内容

(1) 明細書第5頁第3行目の「ジエテレングリコール、」の

後「トリエテレングリコール」を追加する。

(2) 明細書第5頁第7行ないし第8行目における「工業的には水、エテレングリコール、グリセリンが好適である。」なる記載を「工業的には水、エテレングリコール、ジエテレングリコール、トリエテレングリコール、グリセリンが好適である。」に訂正する。

(3) 明細書第9頁末行の「実施例2～5」とあるを「実施例2～7」に訂正する。

(4) 明細書第5頁の表1を削除し、次表を挿入する。

表 1

実 施 例	触媒 (g)	添加化合物 (g)	生成物(重量%)				
			α -ア ルキル スチレ ン	不飽和二量体		飽和 二量体	高 沸 点 物
注1)	注2)	ペ ン テ ン -1	ペ ン テ ン -2				
2	酸性白土 3.5	水 2.0	2.0	7.0	5	3	2
3	酸性白土 2.5	グリセリン 4.2	1.5	7.5	7	0	3
4	活性白土 2.4	エテレングリコール 4.7	1.3	7.8	7	0	2
5	アンモリスター 1.5 3.0	エテレングリコール 4.2	1.6	7.2	10	0	2
6	活性白土 3.5	ジエテレングリコール 6.3	2.1	7.1	5	0	3
7	活性白土 3.5	トリエテレングリコール 6.3	2.6	6.8	3	0	3

注1) ペンテン-1は2,4-ジエニル-4-メチル
-1-ペンテンを示す。

注2) ペンテン-2は2,4-ジエニル-4-メチル
-2-ペンテンを示す。

(5) 明細書第9頁の「実施例6」を「実施例8」に訂正する。

以 上

DERWENT-ACC-NO: 1973-55307U**DERWENT-WEEK:** 197439*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** Alpha alkylstyrenes unsatd dimers
prepn in increased yield**PATENT-ASSIGNEE:** MITSUI PETROCHEMICAL INDS [MITC]**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 48044240 A	September 3, 1974	JA
JP 74032845 B		JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 48044240A	N/A	1971JP- 058968	August 6, 1971

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C07C2/08 20060101
CIPS	B01J21/00 20060101
CIPS	B01J31/00 20060101
CIPS	C07B61/00 20060101
CIPS	C07C1/00 20060101
CIPS	C07C15/12 20060101

CIPS C07C15/50 20060101
CIPS C07C67/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 48044240 A

BASIC-ABSTRACT:

In prepn of title dimers from alpha-alkylstyrenes in the presence of catalytic solid acids or cation exchange resins, H₂O, dihydric or polyhydric alcohols are added to the reaction system to improve the yield of the unsatd. dimers. In an example heating acid clay (3.5) (CH₂OH)₂ (3.5) and alpha-methylstyrene (I) (61g) for 1.5 hr. at 135 degrees gave 86 wt % unsatd. dimers (contg. 2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene (81) and 2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentene (5 wt %) 12 wt % unreacted (I), and 2 wt % others. H₂O or glycerin may also be used in place of (CH₂OH)₂.

TITLE-TERMS: ALPHA UNSATURATED DIMER PREPARATION
INCREASE YIELD

DERWENT-CLASS: A13 E14

CPI-CODES: A04-C; A10-B08; A12-M; E10-J02B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code G100 H7 H721
M121 M135 M280 M315 M316 M321
M333 M334 M342 M414 M510 M520
M532 M540 M610 M720 N010 N151
N152 N310

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code G000 G001 G010
G011 G012 G013 G014 G015 G016
G017 G018 G019 G100 H7 H721 M121
M135 M280 M315 M316 M321 M333
M334 M342 M414 M510 M520 M532
M540 M610 M720 N010 N151 N152
N310

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 02- 039 055 058 293 311 44& 642
680 689 691